

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-012624

(43)Date of publication of application : 15.01.2002

(51)Int.Cl.

C08F 32/04
C08F 32/08
C08F 36/20
C08J 5/18
C08L 45/00
C08L101/12
G02B 1/04
G02F 1/1333

(21)Application number : 2000-197412

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 29.06.2000

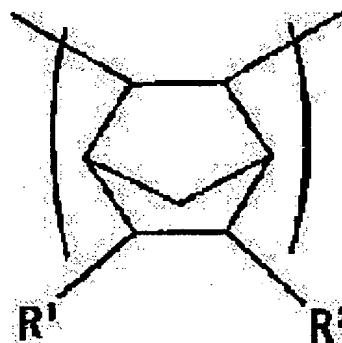
(72)Inventor : MARUYAMA YOICHIRO
OSHIMA NOBORU
SAWADA KATSUTOSHI
HAYASHI TOSHIHITO

(54) CYCLIC OLEFIN-BASED (CO)POLYMER AND OPTICAL MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain both a cyclic olefin-based (co)polymer having both excellent optical characteristics and heat resistance and an optical material formed from the (co)polymer.

SOLUTION: This cyclic olefin-based (co)polymer is characterized in that the cyclic olefin-based (co)polymer contains a repeating unit (a) represented by formula (1) (R¹ and R² are each independently a hydrogen atom, a 1-8C alkyl group, a cycloalkyl-substituted alkyl group, a cycloalkyl group and at least one of R¹ and R² is a 3-8C alkyl group) and has 220-400° C peak temperature of Tan_α, measured by dynamic viscoelasticity and 10,000-1,000,000 number-average molecular weight calculated as polystyrene.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2002-12624

(P 2002-12624 A)

(43) 公開日 平成14年1月15日(2002. 1. 15)

(51) Int. Cl. 7	識別記号		F I		テーマコード* (参考)	
C 0 8 F	32/04		C 0 8 F	32/04		2H090
	32/08			32/08		4F071
	36/20			36/20		4J002
C 0 8 J	5/18	C E S	C 0 8 J	5/18	C E S	4J100
C 0 8 L	45/00		C 0 8 L	45/00		
審査請求		未請求	請求項の数 8		O L	(全 9 頁)
						最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-197412(P2000-197412)

(22) 出願日 平成12年6月29日(2000. 6. 29)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 丸山 洋一郎

東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエ
スアール株式会社内

(72) 発明者 大嶋 昇

東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエ
スアール株式会社内

(74) 代理人 100098213

弁理士 樋口 武

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 環状オレフィン系 (共) 重合体及び光学材料

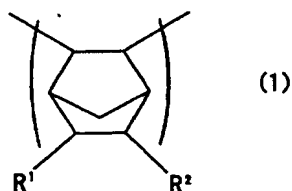
(57) 【要約】

くとも一方は炭素数3～8のアルキル基を示す。]

【課題】優れた光学特性と耐熱性とを併せ持つ環状オレフィン系 (共) 重合体及びこの (共) 重合体から形成した光学材料を提供する。

【解決手段】下記式 (1) に示す繰り返し単位 (a) を含む環状オレフィン系 (共) 重合体であって、動的粘弾性で測定される $Tan \delta$ のピーク温度が $220 \sim 400$ °C で、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10,000 \sim 1,000,000$ であることを特徴とする環状オレフィン系 (共) 重合体。

【化1】



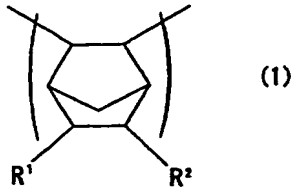
〔式 (1) 中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～8のアルキル基、シクロアルキル置換アルキル基、シクロアルキル基を示し、 R^1 及び R^2 の少な

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記式(1)に示す繰返し単位(a)を含む環状オレフィン系(共)重合体であって、動的粘弾性で測定される $Tan\delta$ のピーク温度が $220\sim400^{\circ}C$ で、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10,000\sim1,000,000$ であることを特徴とする環状オレフィン系(共)重合体。

【化1】

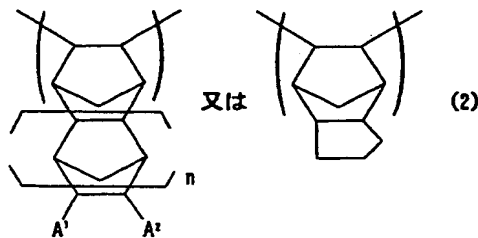


【式(1)中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1～8のアルキル基、シクロアルキル置換アルキル基、シクロアルキル基を示し、 R^1 及び R^2 の少なくとも一方は炭素数3～8のアルキル基を示す。】

【請求項2】前記式(1)に示す繰返し単位(a)中の置換基 R^1 及び R^2 の少なくともいずれか一方が、炭素数4～6のアルキル基である請求項1に記載の環状オレフィン系(共)重合体。

【請求項3】前記式(1)に示す繰返し単位(a)に加えて、下記式(2)に示す繰返し単位(b)を95モル%以下含む請求項1又は2に記載の環状オレフィン系(共)重合体。

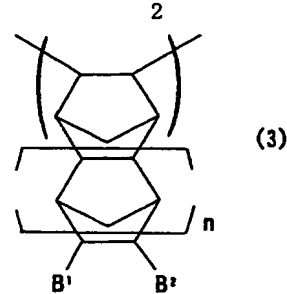
【化2】



【式(2)中、 A^1 、 A^2 はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～2のアルキル基を示し、 n は0又は1の整数を示す。】

【請求項4】前記式(1)に示す繰返し単位(a)に加えて、又は前記式(1)に示す繰返し単位(a)及び前記式(2)に示す繰返し単位(b)に加えて、下記式(3)に示す繰返し単位(c)を0.01～10モル%含む請求項1～3のいずれかに記載の環状オレフィン系(共)重合体。

【化3】



【式(3)中、 B^1 、 B^2 は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～10のアルキル基、アルキリデン基、アルケニル基、シクロアルキル基を示し、 B^1 及び B^2 の少なくとも一方は、炭素数2～10のアルキリデン基もしくはアルケニル基又は B^1 と B^2 とから形成されるアルケニル基を示し、 n は0又は1の整数を示す。】

【請求項5】請求項1～4のいずれかに記載の環状オレフィン系(共)重合体から形成されてなる光学材料。

【請求項6】前記光学材料が、薄膜、フィルム又はシート形状である請求項5に記載の光学材料。

【請求項7】前記光学材料が、液晶基板用材料である請求項5又は6に記載の光学材料。

【請求項8】請求項5～7のいずれかに記載の光学材料と他の光学透明な熱可塑性樹脂からなる光学材料とを複合化してなる光学材料複合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、環状オレフィン系(共)重合体及び光学材料に関する。さらに詳しくは、優れた光学特性と耐熱性とを併せ持つ環状オレフィン系(共)重合体及びこの(共)重合体から形成した光学材料に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、軽量化、小型・高密度化の要求に伴い、従来ガラスが用いられていた液晶表示による電子部品をはじめとする多くの用途分野で、光学材料として、さらに高度な光学特性と耐熱性とを併せ持つ透明樹脂材料が求められている。

【0003】このような優れた光学特性を有する透明樹脂材料としては下記のものが提案されている。

1) 環状オレフィンとエチレンとの付加共重合体(特開昭61-292601号公報、及びMakromol. Chem. Macromol. Symp. Vol. 47, 83(1991))

2) ノルボルネンの付加重合体、又はノルボルネンとアルキル置換ノルボルネンとの付加共重合体(Met Con 97, June 4-5, 1997 B. L. Goodallら、特開平8-198919号公報、特開平4-63807号公報)

3) テトラシクロドデセン系化合物の開環重合体の水素化物、又はテトラシクロドデセン系化合物とノルボルネン系化合物との開環共重合体の水素化物(特開昭60-

26024号公報)

4) ノルボルネンのカルボン酸エステルの付加重合体、ノルボルネンとノルボルネンのカルボン酸エステルとの付加重合体、及びノルボルネンのカルボン酸の付加重合体 (Macromolecule, Vol. 29, 2755 (1996)、Macromol. Rapid Commun. Vol. 19, 251 (1998)、及び国際特許公開WO96/37526号)

5) 極性基を含む環状オレフィンの開環 (共) 重合体の水素化物 (特開平1-132625号公報、特開平1-132626号公報)

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記3)及び5)の開環 (共) 重合体の水素化物は、完全に水素化することが困難で、その水素化物は、微量な不飽和結合を重合体中に含むことになり、その結果、250℃以上の高温で薄膜、フィルム又はシートへ成形加工をする時に着色することがあり、耐熱性の点で必ずしも十分ではなかった。また、上記1)のエチレンと環状オレフィンとの共重合体では、エチレンの連鎖に分布があり、エチレン連鎖が長いと結晶化し、光学的透明性の点で不十分となることがあった。また、上記2)の特開平4-63807号公報には、ノルボルネン、オクタヒドロナフタレン、エチリデン-ノルボルネン等の単一重合体が例示され、また、炭素数1~20のアルキル置換のノルボルネン、オクタヒドロナフタレン等が記載されているが、アルキル置換基の複屈折性、材料としての硬度、耐熱性への効果等については何らの開示も示唆もない。また、特開平8-198919号公報には、ガラス転移温度が140~210℃のノルボルネン系付加型重合体が記載されているが、ガラス代替等の光学透明基板材料としては、耐熱性の点で十分ではなかった。また、Met Con 97には、5-ヘキシル-2-ノルボルネン重合体や、ガラス転移温度が280℃であることが記載されているが、その分子量や光学特性等については、何らの開示も示唆もない。また、上記4)のカルボン酸エステルからなる付加 (共) 重合体は、吸湿性、耐水性の点で必ずしも満足し得るものではなかった。

【0005】本発明は、上述の問題に鑑みなされたもので、優れた光学特性と耐熱性とを併せ持つ環状オレフィン系 (共) 重合体及びこの (共) 重合体から形成した光学材料を提供することを目的とする。

【0006】

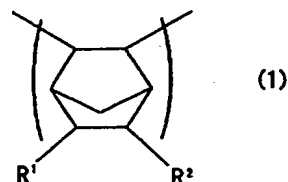
【課題を解決するための手段】本発明は、上述の目的を達成するためになされたものであり、以下の環状オレフィン系 (共) 重合体、この (共) 重合体から形成した光学材料及び光学材料複合体を提供するものである。

【0007】[1] 下記式 (1) に示す繰り返し単位 (a) を含む環状オレフィン系 (共) 重合体であって、動的粘弾性で測定される $Tan \delta$ のピーク温度が220

~400℃で、ポリスチレン換算の数平均分子量が10,000~1,000,000であることを特徴とする環状オレフィン系 (共) 重合体。

【0008】

【化1】



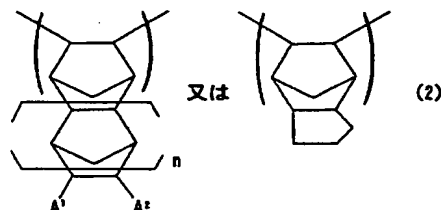
【0009】[式 (1) 中、R¹、R²はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数1~8のアルキル基、シクロアルキル置換アルキル基、シクロアルキル基を示し、R¹及びR²の少なくとも一方は炭素数3~8のアルキル基を示す。]

【0010】[2] 前記式 (1) に示す繰り返し単位 (a) 中の置換基R¹及びR²の少なくともいずれか一方が、炭素数4~6のアルキル基である前記 [1] に記載の環状オレフィン系 (共) 重合体。

【0011】[3] 前記式 (1) に示す繰り返し単位 (a) に加えて、下記式 (2) に示す繰り返し単位 (b) を95モル%以下含む前記 [1] 又は [2] に記載の環状オレフィン系 (共) 重合体。

【0012】

【化2】

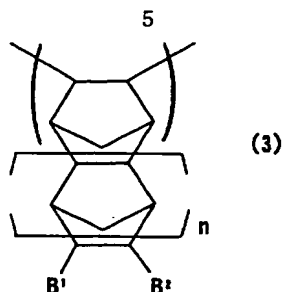


【0013】[式 (2) 中、A¹、A²は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1~2のアルキル基を示し、nは0又は1の整数を示す。] に記載の環状オレフィン系 (共) 重合体。

【0014】[4] 前記式 (1) に示す繰り返し単位 (a) に加えて、又は前記式 (1) に示す繰り返し単位 (a) 及び前記式 (2) に示す繰り返し単位 (b) に加えて、下記式 (3) に示す繰り返し単位 (c) を0.01~10モル%含む前記 [1] ~ [3] のいずれかに記載の環状オレフィン系 (共) 重合体。

【0015】

【化3】



【0016】[式(3)中、B¹、B²は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～10のアルキル基、アルキリデン基、アルケニル基、シクロアルキル基を示し、B¹及びB²の少なくとも一方は、炭素数2～10のアルキリデン基もしくはアルケニル基又はB¹とB²とから形成されるアルケニル基を示し、nは0又は1の整数を示す。]

【0017】[5] 前記[1]～[4]のいずれかに記載の環状オレフィン系(共)重合体から形成されてなる光学材料。

【0018】[6] 前記光学材料が、薄膜、フィルム又はシート形状である前記[5]に記載の光学材料。

【0019】[7] 前記光学材料が、液晶基板用材料である前記[5]又は[6]に記載の光学材料。

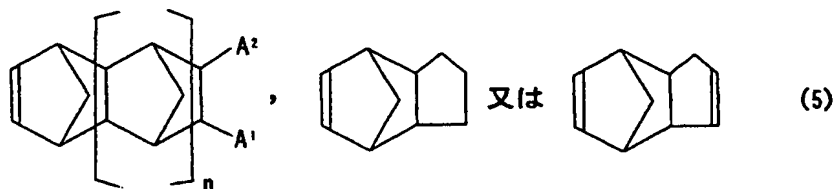
【0020】[8] 前記[5]～[7]のいずれかに記載の光学材料と他の光学透明な熱可塑性樹脂からなる光学材料とを複合化してなる光学材料複合体。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を具体的に説明する。本発明の環状オレフィン系(共)重合体は、前記式(1)に示す繰返し単位(a)を含む環状オレフィン系(共)重合体であって、動的粘弾性で測定されるTanδのピーク温度が220～400℃、好ましくは、250～380℃で、ポリスチレン換算の数平均分子量が10,000～1,000,000、好ましくは、50,000～500,000であることを特徴とする。

【0022】また、本発明の(共)重合体は、前記式(1)に示す繰返し単位(a)中の置換基R¹及びR²の少なくともいずれか一方が、炭素数4～6のアルキル基であることが、耐熱性、複屈折性の点で好ましい。

【0023】また、本発明には、上記環状オレフィン系(共)重合体から形成されてなる、好ましくは薄膜、フィルム又はシート形状の光学材料及びこの光学材料と他



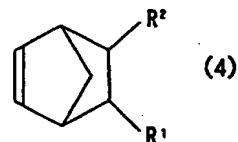
【0031】[式(5)中、A¹、A²及びnは、それぞれ前記式(2)に示すものと同一である。]

の熱可塑性樹脂からなる光学材料を複合化してなる光学材料複合体も含まれる。

【0024】以下、本発明の(共)重合体についてさらに具体的に説明する。本発明の(共)重合体に用いられる繰返し単位(a)は、下記式(4)に示す環状オレフィン(以下、「特定の環状オレフィン(1)」ということがある)の付加重合により形成することができる。

【0025】

【化4】



【0026】[式(4)中、R¹、R²は、それぞれ前記式(1)に示すものと同一である。]

【0027】このような特定の環状オレフィン(1)の具体例としては、5-プロピル-ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、5-ブチル-ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、5-メチル、6-ブチル-ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、5-イソブチル-ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、5-ペンチル-ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、5-メチル、6-ペンチル-ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、5-ヘキシル-ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、5-メチル、6-ヘキシル-ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、5-エチル、6-ヘキシル-ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、5-ヘプチル-ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、5-(2-エチルヘキシル)-ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン、5-オクチル-ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン等を挙げることができる。

【0028】上記繰返し単位(a)を形成する前記式(4)に示す化合物は、1種単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。

【0029】前記式(2)に示す繰返し単位(b)は、下記式(5)に示す特定の環状オレフィン(以下、「特定の環状オレフィン(2)」ということがある)により形成することができる。

【0030】

【化5】

【0032】このような特定の環状オレフィン(2)の具体例としては、

7

ビシクロ [2. 2. 1] - 2-ヘプテン

5-メチル-ビシクロ [2. 2. 1] - 2-ヘプテン

5-エチル-ビシクロ [2. 2. 1] - 2-ヘプテン

5-メチル, 6-メチル-ビシクロ [2. 2. 1] - 2-ヘプテン

5-メチル, 6-エチル-ビシクロ [2. 2. 1] - 2-ヘプテン

トリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] - 3-デセン

トリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] - 3, 7-デカジエン (ジシクロペンタジエン)

テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン

8-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン

8, 9-ジメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン

等を挙げることができる。

【0033】上記繰返し単位 (b) を形成する前記式 (5) に示す化合物は、1種単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。また、前記式 (5) に示す化合物として、ジシクロペンタジエンを用いた場合は、(共) 重合の後、重合体を水素化することによって、繰返し単位 (b) を形成することができる。

【0034】繰返し単位 (a) の含有量は、全繰返し単位中、好ましくは、5~100モル%、さらに好ましくは20~90モル%である。5モル%未満であると、複屈折性が低下することがある。繰返し単位

(b) の含有量は、全繰返し単位中、好ましくは、95モル%以下、さらに好ましくは90~20モル%である。95モル%を超えると、複屈折性が低下することがある。

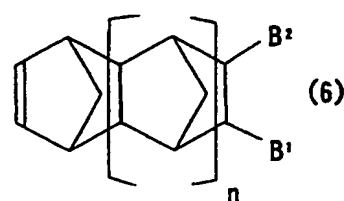
【0035】本発明の (共) 重合体においては、前記式 (1) に示す繰返し単位 (a) に加えて、又は前記式 (1) に示す繰返し単位 (a) 及び前記式 (2) に示す繰返し単位 (b) に加えて、前記式 (3) に示す繰返し単位 (c) を0.01~10モル%含ませることができる。繰返し単位 (c) を共重合させることにより、重合体の成形物の寸法安定性及び耐溶剤性が改善される。

【0036】この繰返し単位 (c) は、下記式 (6) に示す環状オレフィン (以下、「特定の環状オレフィン (3)」) といふことがある) を付加重合することにより形成することができる。

【0037】

【化6】

8



【0038】【式 (6) 中、B¹、B²及びnは、前記式 (3) に示すものと同一である。】

【0039】このような特定の環状オレフィン (3) の具体例としては、5-エチル-ビシクロ [2. 2. 1] - 2-ヘプテン、5-メチル, 6-エチル-ビシクロ [2. 2. 1] - 2-ヘプテン、5, 6-ジエチル-ビシクロ [2. 2. 1] - 2-ヘプテン、5-プロペニル-ビシクロ [2. 2. 1] - 2-ヘプテン、5- (2-メチル-エチル) -ビシクロ [2. 2. 1] - 2-ヘプテン、5- (1-ブテニル) -ビシクロ [2. 2. 1] - 2-ヘプテン、5- (2-ブテニル) -ビシクロ [2. 2. 1] - 2-ヘプテン、5- (2-メチル-プロペニル) -ビシクロ [2. 2. 1] - 2-ヘプテン、5- (1-ペンテニル) -ビシクロ [2. 2. 1] - 2-ヘプテン、5- (2-メチル-2-ペンテニル) -ビシクロ [2. 2. 1] - 2-ヘプテン、5-メチリデン-ビシクロ [2. 2. 1] - 2-ヘプテン、5-エチリデン-ビシクロ [2. 2. 1] - 2-ヘプテン、5-メチル, 6-エチリデン-ビシクロ [2. 2. 1] - 2-ヘプテン、5-プロピリデン-ビシクロ [2. 2. 1] - 2-ヘプテン、8-エチル-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、8-エチリデン-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] - 3-ドデセン、トリシクロ [4. 3. 0. 1^{2,5}] - 3, 7-デカジエン (ジシクロペンタジエン) 等を挙げることができる。

【0040】上記繰返し単位 (c) を形成する前記式 (6) に示す化合物は、1種単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。

【0041】繰返し単位 (c) の含有量は、全繰返し単位 (繰返し単位 (a) 及び繰返し単位 (b) の合計、又は繰返し単位 (a) 、繰返し単位 (b) 及び繰返し単位 (c) の合計) 100モル%に対して、好ましくは、0.01~10モル%、さらに好ましくは、0.1~5モル%である。0.01モル%未満であると、寸法安定性、耐溶剤性が低下することがあり、10モル%を超えると、成形体としたときに、表面肌が粗面化することがある。

【0042】本発明の環状オレフィン系 (共) 重合体は、上述のように、テトラヒドロフランを溶媒とするゲル・パーミエションクロマトグラムで測定されるポリスチレン換算の数平均分子量が10,000~1,000,000で、好ましくは50,000~500,000である。また、ポリスチレン換算の重量平均分子量は

15,000~1,500,000で好ましくは70,000~700,000である。ポリスチレン換算の数平均分子量が10,000未満、重量平均分子量が15,000未満であると、破壊強度が不十分となることがあり、ポリスチレン換算の数平均分子量が1,000,000を超え、重量平均分子量が1,500,000を超えると、シートとしての成形加工性が低下し、またキャストフィルム等とするときに溶液粘度が高くなり、扱い難くなることがある。

【0043】本発明の環状オレフィン系(共)重合体の熱的性質は、走査型示差熱量計(DSC)の測定では、ガラス転移温度が不明確で測定されないことが多いため、動的粘弾性(貯蔵弾性率 E' と損失弾性率 E'' との比 $E''/E' = \tan \delta$)の方法で測定し、動的粘弾性測定装置として、測定周波数が10Hz、昇温速度が4℃/分、加振モードが単一波形、加振振幅が25 μ mのものをを用いて測定して得られる $\tan \delta$ の温度分散ピークで求めた。本発明の環状オレフィン系(共)重合体の $\tan \delta$ のピーク温度は220~400℃、好ましくは、250~380℃であり、220℃未満であると、光学材料として成形、加工するときに熱負荷に対して熱変形を生じ、耐熱性が低下することがあり、400℃を超えると、重合体が熱分解することがある。

【0044】本発明の(共)重合体には、2,6-ジ-*t*-ブチル、4-メチルフェノール、4,4'-チオビス(6-*t*-ブチル-3-メチルフェノール)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,2-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)2,5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等のフェノール系酸化防止剤、トリス(4-メトキシ-3,5-ジフェニル)フォスファイト、トリス(ノニルフェニル)フォスファイト等のリン系酸化防止剤等を添加することができ、本発明の(共)重合体の安定性をさらに向上させることができる。

【0045】本発明の(共)重合体は、過酸化物、イオウ、ジスルフィド、ポリスルフィド化合物、ジオキシム化合物、テトラスルフィド等を含むシランカップリング剤等の架橋剤を、本発明の(共)重合体100重量部に

対して0.05~5重量部を添加し、熱、光、電子線等により架橋体に変換することもできる。

【0046】本発明の(共)重合体は押し出し機により直接フィルム、シート、薄膜とすることもできるし、また、炭化水素溶媒、ハロゲン化炭化水素溶媒、ケトン、エーテル、エステル、アミン、アミド、アルコール等極性溶媒の単独又は混合溶媒に溶解し、キャストして、薄膜、シート、フィルムにすることもできる。また、これら溶媒に膨潤して押し出し機によりフィルム、シート、薄膜に成形加工することもできる。

【0047】本発明の(共)重合体は優れた透明性、耐熱性を有するので、液晶用基板材料、導光板、偏光フィルム、位相差フィルム、液晶バックライト、OHP用フィルム、透明導電性フィルム、光ディスク、光ファイバー、レンズ、プリズム、等の光学材料、電子部品さらに医療機器、容器等に好適に用いられる。

【0048】本発明の(共)重合体、すなわち特定の環状オレフィンの重合体、特定の環状オレフィンと官能基含有環状オレフィンとの(共)重合体は以下の製造方法で得ることができる。[Pd(CH₃CN)₄][BF₄]₂、ジ- μ -クロロビス(6-メトキシシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-エンド-5 σ ,2 π)-Pd(以下、「I」と略す)とメチルアルモキサン(MAO)、IとAgBF₄、IとAgSbF₆、[(η -3-アリル)PdCl]₂とAgSbF₆、[(η -3-アリル)PdCl]₂とAgBF₄、[(η -3-クロチル)Pd(シクロオクタジエン)][PF₆]、[(η -3-クロチル)Ni(シクロオクタジエン)][B((CF₃)₂C₆H₄)₄][NiBr(NPMe₃)₄]とMAO、Ni(オクトエート)₂とMAO、Ni(オクトエート)₂とB(C₆F₅)₃とAlEt₃、Co(ネオデカノエート)とMAO等の周期律表8族のNi、Pd、Co等のカチオン錯体又はカチオン錯体を形成する触媒を用いて、シクロヘキサン、シクロペンタン、ヘキサン等の炭化水素溶媒、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、ニトロメタン、プロピレングリコールジメチルエーテル等の極性溶媒から選ばれた溶媒中で0~100℃の範囲で重合を行うことにより得ることができる。

【0049】本発明の(共)重合体は、優れた透明性、耐熱性、低い吸湿性を有するため、従来公知のノルボルネン系重合体(例えば、特開昭61-29260号公報、特開昭60-16870号公報、特開昭60-26024号公報、特開平2-51511号公報、特開平1-132625号公報、特開平1-132626号公報、特開平4-202404号公報等)に優れた耐熱性と光学特性(透明性、低複屈折性)とを付与することができる。

【0050】本発明の(共)重合体と、ポリメチルメタクリレート、ポリアリレート、ポリカーボネート又はポリエーテルスルホンとを含有してなる熱可塑性重合体組成物も光学特性が向上する。

【0051】このような熱可塑性重合体組成物において、本発明の(共)重合体と他の重合体との配合割合は、本発明の(共)重合体及び他の重合体の種類、両者の相溶性、組成物の使用目的に応じて適宜選択されるが、優れた耐熱性を有する重合体組成物が得られる点で、組成物全体における本発明の(共)重合体の割合が

5～95重量%であることが好ましく、さらに好ましくは10～90重量%、特に好ましくは20～80重量%である。

【0052】このような熱可塑性重合体組成物は、単軸押出機又は二軸押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、ミキシングロール等を用いる通常の方法や溶液ブレンドによる混合により、本発明の(共)重合体、他の重合体及びその他の成分を混合することによって得ることができる。このような熱可塑性重合体組成物から、本発明の(共)重合体における場合と同様に薄膜、フィルム又はシートにすることができる。

【0053】

【実施例】以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限を受けるものではない。なお、以下において、部、%は特に記載しない限り、それぞれ重量部、重量%を示す。

【0054】実施例1

窒素雰囲気下において500mlの反応容器内に、5-n-ヘキシルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン(exo体80%)625ミリモル(111.25g)とシクロヘキサン292gとを仕込んで30℃に反応系を調節した。次に、オクタン酸ニッケル0.125ミリモル、トリス(ペンタフロロフェニル)ボラン0.875ミリモル、さらにトリエチルアルミニウム2.5ミリモルを加えて、重合を30℃、1時間行った。重合体への転化率は90%であった。重合体溶液を、乳酸10gを含むイソプロパノール3リットル中に添加して、重合体を凝固して、重合体中に存在する未反応の5-ヘキシルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンと触媒残渣を除去した。重合体を90℃で18時間、減圧下で乾燥した後、重合体をシクロヘキサンに溶解し、固形分12%の重合体溶液とした。これに、酸化防止剤として、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を重合体100重量部に対して0.3重量部を添加した。

【0055】得られた重合体(ポリ(5-ヘキシルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン))溶液をキャストして厚さ100μmのフィルムを作製した。このフィルムを用いて、本発明の(共)重合体であるポリ(5-ヘキシルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン)の数平均分子量、重量平均分子量及び動的粘弾性によるTanδを測定した。その結果、テトラヒドロフランを溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー法によるポリスチレン換算の数平均分子量は190,000、重量平均分子量は540,000であった。また、図1に示すように、動的粘弾性で測定されるTanδのピーク温度は250℃であった。なお、図2に示すように、DSC測定におけるガラス転移温度は、100～350℃の領域では観測されなかった。

【0056】さらに、以下の項目について評価を行った。

(1) 屈折率: ASTM-D542に準拠し、25℃におけるD線(589nm)の屈折率 n_D^{25} を測定した。

(2) 全光線透過率: ASTM-D1003に準拠し、厚さが100μmの試験片にして全光線透過率を測定した。

(3) 光弾性係数: エリプソメータにより、波長630nmの光弾性係数を測定した。

(4) 吸水率: 23℃の水中に24時間浸漬させた後、吸水率を測定した。表1にこれらの評価結果を示す。

【0057】実施例2

実施例1において、単量体として5-ヘキシルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン625ミリモルの代わりに、5-ヘキシルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン125ミリモルと、ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン500ミリモルを用いて共重合を行った。共重合体への転化率は100%であった。重合体のポリスチレン換算の数平均分子量は230,000、重量平均分子量は560,000であった。また、図3に示すように、動的粘弾性で測定されるTanδのピーク温度は275℃であった。実施例1と同様にしてフィルムを作製し、評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0058】実施例3

実施例1において、単量体として5-ヘキシルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン625ミリモルの代わりに、5-ヘキシルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン500ミリモルと、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン125ミリモルを用いて共重合を行った。重合体への転化率は100%であった。重合体のポリスチレン換算の数平均分子量は205,000、重量平均分子量は39,000であった。また、動的粘弾性で測定されるTanδのピーク温度は310℃であった。実施例1と同様にしてフィルムを作製し、評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0059】実施例4

実施例1において、単量体として5-ヘキシルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン625ミリモルの代わりに、5-ヘキシルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン606ミリモルと、5-エチルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン19ミリモルを用いて共重合を行った。重合体への転化率は98%であった。ヨウ素価測定から、重合体中の5-エチルビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンの含量は2.9モル%であった。重合体のポリスチレン換算の数平均分子量は230,000、重量平均分子量は520,000であった。また、動的粘弾性で測定されるTanδのピーク温度は260℃であった。重合体をキシレンの13%溶液として過酸化ジクミルパーオキシドを共重合体100重量部当たり、0.3重量部添加して、100℃で20

分、120℃で20分、140℃で30分処理をする工程を経て、実施例1と同様にして厚さ100 μ mのキャストフィルムを作製した。作製したフィルムは、キシレン、シクロヘキサン等に不溶なものとなった。得られたフィルムの評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0060】比較例1

実施例1において、5-ヘキシル-ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテンの代わりに、ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン562.5ミリモルと5-デシル-

ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン62.5ミリモルを用いたこと以外は実施例1と同様に行った。重合体のポリスチレン換算の数平均分子量は、210,000、重量平均分子量は570,000であった。また、動的粘弾性で測定されるTan δ のピーク温度は255℃であった。表1に評価結果を示す。

【0061】

【表1】

	屈折率	全光線透過率(%)	光弾性係数 ($\text{cm}^2/\text{dyn e}$)	吸水率(%)
実施例1	1.52	91	6.5×10^{-13}	0.01以下
実施例2	1.53	90	6.5×10^{-13}	0.01以下
実施例3	1.53	91	6.8×10^{-13}	0.01以下
実施例4	1.52	90	6.5×10^{-13}	0.01以下
比較例1	1.54	88	8.2×10^{-13}	0.01以下

【0062】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によって、優れた光学特性と耐熱性とを併せ持つ環状オレフィン系(共)重合体及びこの(共)重合体から形成した光学特性、耐熱性が向上した光学材料を提供することができる。

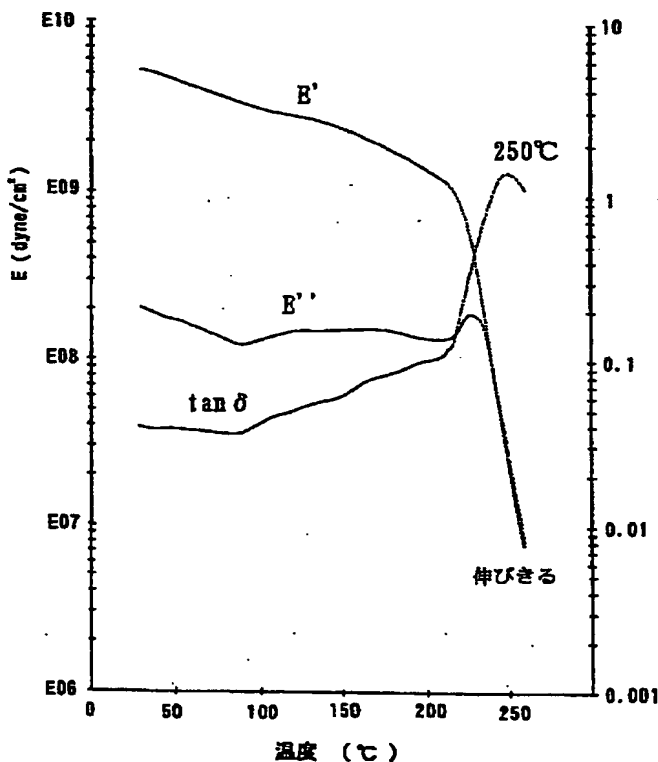
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1で得られた重合体の動的粘弾性測定チャート図である。

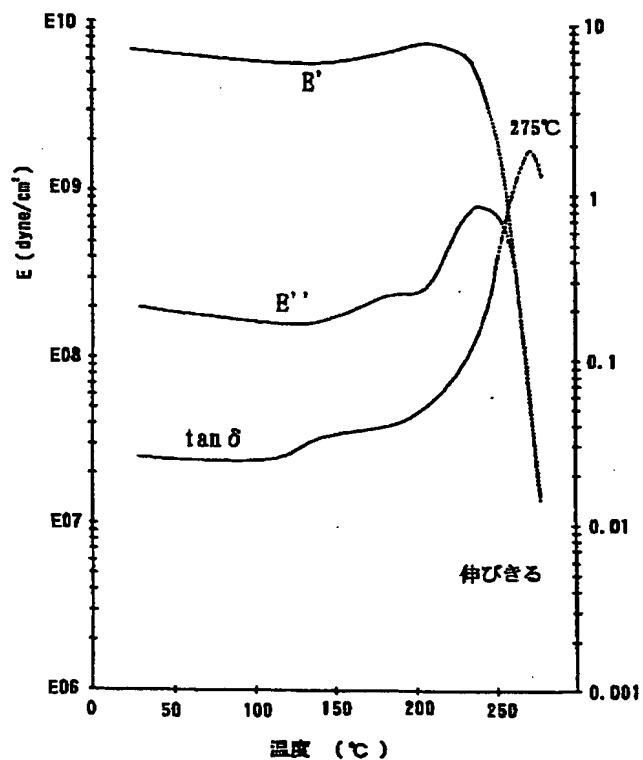
【図2】本発明の実施例1で得られた重合体のDSC測定チャート図である。

【図3】本発明の実施例2で得られた共重合体の動的粘弾性測定チャート図である。

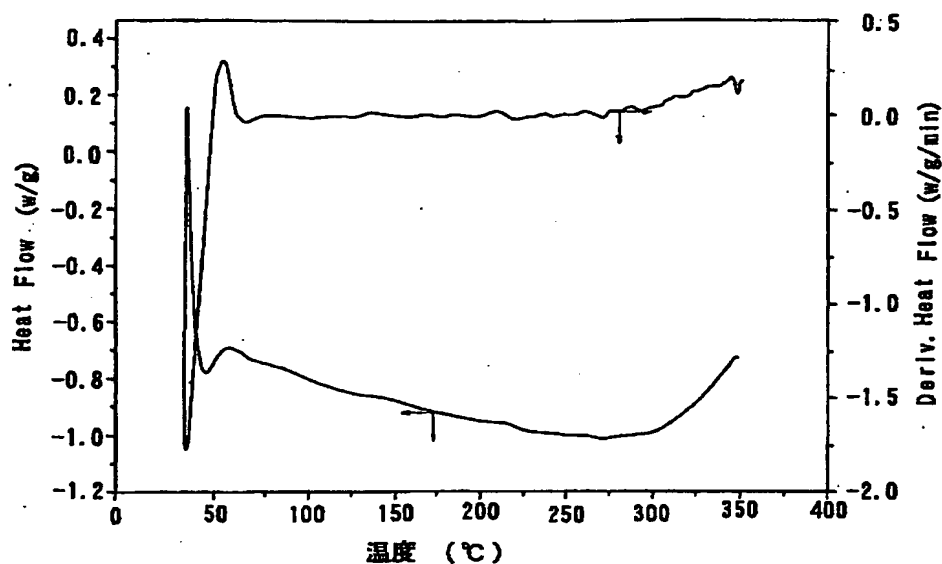
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 L 101/12		C 0 8 L 101/12	
G 0 2 B 1/04		G 0 2 B 1/04	
G 0 2 F 1/1333	5 0 0	G 0 2 F 1/1333	5 0 0
(72) 発明者 沢田 克敏		F ターム (参考)	2H090 JB03 JB05 JD17
東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエ			4F071 AA21 AF30 AF31 AF45 AH19
スアール株式会社内			BB02 BC01
(72) 発明者 林 俊仁			4J002 BG06X BK00W CE00W CF16X
東京都中央区築地二丁目11番24号ジェイエ			CG00X CN03X GP00
スアール株式会社内			4J100 AR09Q AR11P AS15R BC02R
			BC04P CA01 CA04 CA05
			DA01 DA22 DA25 DA37 DA62
			DA63 JA32